

## **TITLE OF THE INVENTION**

### **LAMINATE-TYPE PIEZOELECTRIC DEVICE AND METHOD FOR MANUFACTURING THE SAME**

積層型圧電素子及びその製造方法

## **CROSS REFERENCE TO RELATED APPLICATION**

この出願は、日本国特許出願第2002-251513号（2002年8月29日出願）及び第2003-300228（2003年8月25日出願）を基礎として、これら出願の優先権の利益を主張し；これら出願の全ての内容は、本願に文献として援用される。

## **BACKGROUND OF THE INVENTION**

この発明は、アクチュエータ、あるいは、加速度、振動、圧力センサに応用される積層型圧電／電歪素子（以下、圧電素子と呼ぶ）及びその製造方法に関する。積層型圧電素子は、交互に積層して焼成した圧電／電歪層（以下、圧電層と称する。）と内部電極層（以下、電極層と称する）とを含む。

従来、積層型圧電素子は、積層された複数のセラミック焼結層を含む。この圧電素子は、セラミックの焼結層の間に、主に金属材料でなる電極を含む。この圧電素子の製造に関して、セラミックのグリーンシートとペースト状の導電層とを交互に積層し、積層構造を形成する。導電層の先端は、交互に反対方向に延びる。セラミックのグリーンシートの収縮率は、導電層のそれよりも、大きい。この積層構造を焼成すると、グリーンシートは、収縮して、導電層の両対向面を押圧する。この押圧により、電極の先端は、楔形に変形する（特許3259686号公報参照）。

## **SUMMARY OF THE INVENTION**

しかしながら、グリーンシートと導電層との焼成収縮差を利用するため、焼成中の電極先端の位置に関して正確な制御が、事実上、困難である。

また、グリーンシートと導電層との相対的な焼成収縮を制御するために、導電ペースト中のバインダーの含有率を低くし、金属粉末の含有率を高くする。しかし、バインダー含有率の低減は印刷性の悪化を招き、導電層の膜厚を不均一にし、又は、かすれを生じさせる。この不均一又はかすれにより、焼成後の電極の膜厚は不均一となり、圧電素子の特性は変化する。

さらに、グリーンシートと導電層との相対的な焼成収縮を制御するため、導電ペーストにNi、Mo、Wなどの高融点金属を添加している。しかし、高融点金属が焼成に際してセラミックと反応し易いため、焼結層の電気的特性を悪化させる。

加えて、焼成収縮差によって電極を変形させているが、焼成後の焼結体には残留応力が内在することになる。このため、圧電素子の変形作用を伴う各種アクチュエータや各種センサといった電子部品に適用された場合、残留応力によって内部にクラックが発生する虞がある。

本発明の目的は、積層型圧電素子の焼結体内の密度差に起因するデラミネーションや層間剥離を防止することである。本発明の別の目的は、積層型圧電素子の電極層の寸法精度を高めることである。本発明の別の目的は、積層型圧電素子の特性を安定させることである。本発明の別の目的は、積層型圧電素子の耐久性を向上することである。

本発明の他の目的は、積層型圧電素子の製造方法において、電極層の良好な印刷性を達成する、ないし、電極層の寸法を確実に制御することにある。

本発明の第1の特徴において、積層型圧電素子は、セラミック印刷層を含む。圧電素子は、前記セラミック印刷層の上に積層され、下面が前記セラミック印刷層の表面に沿って平坦状であり、且つ先端部の端縁側壁が下地の前記セラミック印刷層の表面に対して鋭角をなす傾斜面を有する内部電極印刷層を含む。前記セラミック印刷層と内部電極印刷層とが交互に積層されている。

ここで、圧電とは、圧電作用のみならず、電歪作用も含む。

この特徴では、印刷法で形成された平坦なセラミック印刷層の上に印刷法で形成された内部電極印刷層が形成されているため、セラミック印刷層及び内部電極印刷層の寸法精度が高い。また、内部電極印刷層の端縁側壁が下地のセラミック印刷層の表面に対して鋭角をなすため、この内部電極印刷層の端縁近傍のセラミック印刷層にクラック等の劣損が発生するのを抑制することができる。なお、下地セラミック印刷層の表面粗さ（ $R_a$ ）を、 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ に設定することが有効である。この表面粗さにより、内部電極印刷層の端縁側壁を下地セラミック印刷層の表面に対して鋭角をなす傾斜面となるように制御する。また、この表面粗さにより、上下セラミック印刷層同士の焼結強度を高める。

本発明の第2の特徴において、積層型圧電素子は、交互に積層されたセラミック印刷層と内部電極印刷層とを含む。セラミック印刷層が圧電材料でなる。前記内部電極印刷層の端部が端縁に向けて漸次肉薄になるように形成される。この端部は、最小二乗法による直線によって、近似される。この近似直線は、前記内部電極印刷層の端縁部上辺の先端を起点とする。近似直線は、該内部電極印刷層の厚み平均の5倍長である。近似直線は、該セラミック印刷層の表面に対して、 $2^\circ\sim 30^\circ$ の角度である。

この特徴では、内部電極印刷層の端縁部上辺の先端から該内部電極印刷層の厚み平均の5倍長分の最小二乗法による近似線がなす角度を $2^\circ\sim 30^\circ$ とする。これにより、内部電極印刷層に駆動電圧を印加して駆動した場合に、クラックの発生を抑制することができる。また、内部電極印刷層を印刷により形成するため、電極の寸法精度を高めることができる。なお、下地セラミック印刷層の表面粗さ（ $R_a$ ）を、 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ に設定することが有効となる。この表面粗さにより、内部電極印刷層の端縁部上辺の先端から内部電極印刷層の厚み平均の5倍長分の最小二乗法による近似直線がなす角度を $2^\circ\sim 30^\circ$ に制御する。また、この表面粗さにより、上下セラミック印刷層同士の焼結強度を高める。

本発明の第3の特徴において、積層型圧電素子は、交互に積層されたセラミック印刷層

と内部電極印刷層とを含む。前記内部電極印刷層は、端縁に向けて漸次肉薄になるように複数の電極薄膜が多段的に積層されている。

この特徴の内部電極印刷層では、複数の電極薄膜を多段的に積層し、端縁に向けて漸次肉薄に形成されている。このため、内部電極印刷層の端部では、その上に積層されるセラミック印刷層の段差被覆性（ステップカバレッジ）を良好にできる。よって、この内部電極印刷層の端縁近傍のセラミック印刷層にクラック等の劣損が発生するのを抑制することができる。

本発明の第4の特徴において、積層型圧電素子の製造方法は、セラミック未焼成層を印刷して形成する第1のセラミック印刷工程を含む。製造方法は、前記セラミック未焼成層の表面に、端縁部上辺の先端から厚み平均の5倍長分の最小二乗法による近似直線がなす角度が $2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ をなす端縁部を有する電極未焼成層を、電極材料ペーストを印刷して形成する電極印刷工程を含む。製造方法は、前記電極未焼成層が形成された前記セラミック未焼成層の上に、他のセラミック未焼成層を印刷して形成する第2のセラミック印刷工程を含む。製造方法は、前記電極印刷工程及び前記第2のセラミック印刷工程を、順次繰り返して形成した積層体を焼成する工程を含む。

この特徴では、印刷された第1のセラミック未焼成層の表面に、電極未焼成層を電極材料ペーストを印刷して形成することにより、内部電極となる電極未焼成層の寸法確認を行うことができる。また、電極未焼成層の端縁部上辺の先端から厚み平均の5倍長分の最小二乗法による近似直線が、下地セラミック未焼成層の表面に対して $2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の角度をなすように設定する。これにより、焼成後における、電極層の端縁近傍のセラミック層にクラック等の劣損が発生するのを抑制することができる。また、電極未焼成層の端縁部上辺の先端から厚み平均の5倍長分の最小二乗法による近似直線が、下地セラミック未焼成層の表面に対して $2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の角度をなすように設定することにより、圧電素子の駆動特性と耐久性を向上することができる。

第4の特徴においては、第1及び第2のセラミック未焼成層の表面粗さ（算術平均粗さ：

Ra) を、 $0.05\mu\text{m}\sim 0.5\mu\text{m}$ となるように調製することにより、電極未焼成層の印刷精度を高めると共に、第1及び第2のセラミック未焼成層同士の焼結強度を高めることができる。加えて、電極材料ペーストの粘度を $30\sim 3000\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{c}$ とすることにより、下地セラミック印刷層の表面へ電極未焼成層を良好にパターン形成することができる。具体的には、電極材料ペーストを上記粘度に設定することにより、電極材料ペーストが過度ににじむことによる膜厚分布の不均一を防止できる。さらに、電極材料ペーストのチクソトロピック性を1～4に設定することにより、印刷時に適度な粘度を保持しつつ、印刷用製版の版抜け性を良好とすることができる。また、電極材料ペーストの粘度を $30\sim 3000\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{c}$ としたときに、電極材料ペースト中のバインダーの比率を $1\text{wt}\%\sim 10\text{wt}\%$ とすることで、印刷のかすれによる電極の断線を防止することができる。また、電極材料ペースト中の溶剤の比率を、 $5\text{wt}\%\sim 20\text{wt}\%$ に調整することにより、電極材料ペーストの適度な流動性を保って印刷パターンの寸法精度を高めると共に、製版が乾きやすくなるのを抑制することができる。加えて、電極材料ペースト中の金属粒子の平均粒径を $0.1\mu\text{m}\sim 4\mu\text{m}$ に調整することにより、良好な印刷を行うことができる。

さらに、第4の特徴においては、電極未焼成層の中間部分より端縁部分の電極材料ペーストの粘度を低くすることにより、端縁部分を漸次先端側へ向けて肉薄にすることが可能である。

#### **BRIEF DESCRIPTION OF THE ACCOMPANYING DRAWINGS**

図1は、本発明の第1の実施形態に係わる積層型圧電体を示す斜視図であり；

図2は、第1の実施形態に係る圧電素子を示す側面図であり；

図3は、第1の実施形態に係る圧電素子の内部電極層の先端部と圧電層とを示す要部拡大図であり；

図4は、第1の実施形態の変形例を示す内部電極層の先端部と圧電層とを示す要部拡大図であり；

図 5 は、本発明に係る第 2 の実施形態に係わる圧電振動子を示す斜視図であり；

図 6 は、第 2 の実施形態に係る圧電振動子の製造工程を示す側面図であり；

図 7 は、第 2 の実施形態に係る圧電振動子の製造工程を示す側面図であり；

図 8 は、本発明の実施例であって、圧電層の上に電極ペーストを印刷して乾燥させた試料における圧電層に対して電極ペーストの先端部の傾斜部を表面粗さ計を用いて測定した結果を示すグラフであり；

図 9 は、図 8 の 2 点鎖線の円で囲んで示す傾斜部分を X 方向に拡大して示すグラフであり；

図 10 は、印刷された電極層端部の先端角度（電極角度と称する）と電極ペーストの粘度との関係を示し；

図 11 は、電極角度とセラミック未焼成層の表面粗さとの関係を示す。

#### DETAILED DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

以下、本発明に係る積層型圧電素子及びその製造方法の詳細を図面に示す実施の形態に基づいて説明する。但し、図面は模式的なものであり、各層の厚みや厚みの比率などは現実のものとは異なることに留意すべきである。また、図面相互間においても互いの寸法の関係や比率がことなる部分が含まれている。したがって、具体的な厚みや寸法は以下の説明を参酌して判断すべきものである。

##### 第 1 の実施形態

##### ◎積層型圧電振動子の構成

この実施の形態は、本発明を適用した積層型の圧電／電歪素子（以下、圧電素子と称する。）1 である。図 1 に示すように、圧電素子 1 は、積層構造 4 を含む。積層構造 4 は、交互に積層された複数のセラミック印刷層としての圧電体印刷層（以下、圧電層と称する）2 と、内部電極印刷層（以下、電極層と称する）3 と、を含む。圧電素子 1 は、積層構造 4 の上下面から側面に延びる一対の外部電極 5、6 とを含む。外部電極 5、6 は、互いに

電氣的に分離される。外部電極 5、6 は、積層構造 4 の互いに対向する 2 つの側面で、各電極層 3 と交互に共通接続する。

電極層 3 は、上下の圧電層 2 の界面の間に介在されている。上下に隣り合う電極層 3 同士は、図 1 及び図 2 に示すように、外部電極 5、6 から交互に反対方向に延びる。そして、一方の外部電極 5 に接続された電極層 3 は、他方の外部電極 6 から離れるように位置決めされる。同様に、他方の外部電極 5 に接続された電極層 3 は、一方の外部電極 6 から離れるように位置決めされる。各電極層 3 の片刃状の先端縁部は、下地の圧電層 2 の表面に対して鋭角をなす傾斜面 3 A を有する。圧電層 2 及び電極層 3 は、印刷法を用いて順次積層されている。圧電層 2 の表面粗さは、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$  であることが好ましい。表面粗さは、JIS B 0601 の方法にそった算術平均粗さ  $R_a$  によって、評価した。

図 3 に示すように、電極層 3 の先端縁部において、電極層 3 の下辺（平均）と、直線 A とのなす角度（以下、先端角度という）が  $2^\circ \sim 30^\circ$  に設定されている。直線 A は、傾斜面 3 A に関する最小二乗法による近似直線である。近似直線は、電極層 3 の上辺の先端から厚み平均 5 倍の長さを有する。

$1^\circ$  以下の先端角度の場合、圧電素子は、10 個のうち 7 個の割合で、初期変位特性が極端に低い。先端角度が  $1^\circ$  の電極層 3 を備えた圧電振動子を、約  $1 \pm 1 \text{ kV/mm}$ 、 $1 \text{ kHz}$  で駆動したところ、100 時間経過した時点で全ての振動子が、通常品の 50% 以下の変位となった。初期不良及び 100 時間駆動後の圧電振動子の断面研磨面を SEM 観察した。初期不良品では、一部の電極層 3 の先端付近における圧電層 2 の部分に、電極層 3 と平行な方向のクラックの発生が認められた。100 時間駆動後の圧電振動子では、総ての電極層 3 の先端付近における圧電層 2 の部分に同様のクラックが認められた。このようなクラックの発生原因は、先端角度が  $1^\circ$  以下の鋭角であるため、電極層 3 の先端付近に焼成収縮時及び駆動時の応力が集中したためであると考えられる。このため、先端角度の下限は、 $2^\circ$  である。先端角度は、 $2^\circ$  より大きな角度に設定する。

一方、先端角度の上限は、 $30^\circ$  である。すなわち、 $31^\circ$  以上の先端角度の場合、焼

成前の段階で10個中3個の割合で圧電振動子の前駆体に層間剥離が発生した。この段階で層間剥離を起こさなかった圧電振動子の前駆体を焼成したところ、2個が焼成後に層間剥離を起こした。さらに、残り5個の圧電素子の変位を評価したところ、全素子の変位が通常より3割程度低かった。焼成後に層間剥離したものの剥離面をSEM観察したところ、電極層3の先端付近における圧電層2の部分に、滑らかな結晶粒表面を有した焼成面が認められた。また、焼成面から先には粒内へき開面及び不連続な粒界面が認められた。以上から、圧電層2を印刷、乾燥する際に乾燥収縮により圧電層2に巣が発生し、乾燥収縮による応力や焼成時の応力、更には駆動時の応力で巣の先端からクラックが発生したものと考えられる。このため、先端角度は、 $30^{\circ}$ 以下に設定される。

この実施の形態では、電極層3を単層構造とした。一方、図4に示すように、電極層3を複数層の電極薄膜で構成し、先端部を階段状に段差を有する構造としてもよい。この場合も、電極層3の先端角度が $2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ に設定されている。図4は、電極層3を、例えば、4層の電極薄膜3A、3B、3C、3Dを順次印刷して、形成した例を示している。

圧電素子1では、印刷法で形成された平坦な圧電層2の上に印刷法で形成された電極層3が形成されている。印刷法は、圧電層2及び電極層3の寸法精度を高めることができる。また、電極層3の端縁側壁が下地の圧電層2の表面に対して $2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の鋭角をなすように設定した。この角度範囲は、この電極層3の端縁近傍の圧電層2にクラック等の劣損が発生することを抑制することができる。なお、下地圧電層2の表面粗さ(Ra)を、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ に設定することが有効である。この表面粗さにより、電極層3の端縁側壁を下地圧電層2の表面に対して鋭角をなす傾斜面となるように制御する。また、この表面粗さにより、上下セラミック印刷層同士の焼結強度を高める。

本実施の形態では、電極層の先端角度を $2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の鋭角に設定することにより、この電極層と、それを上下から挟む圧電層との密着性を高めることができる。また、本実施の形態は、電極層と圧電層との焼成収縮率ということを考慮しなくてよいという利点がある。



## 第2の実施形態

図5は、第2の実施形態に係わる積層型の圧電素子11を示している。圧電素子11は、例えば4層の圧電層12A、12B、12C、12Dを含む。圧電素子11は、これら圧電層12A～12Dの互いに隣り合う層同士の間介在される例えば3層の電極層13A、13B、13Cを含む。圧電素子11は、これら電極層13A、13B、13Cが交互に接続された一对の印刷外部電極層14A、14B（以下、外部電極と称する）とを備える。そして、この圧電素子11は、上下一対の頂面と底面とがともに長方形をなす概ね台形状の積層構造を有する。

尚、第2の実施形態は後述するようにスクリーン印刷法によって作製する。このため、電極層印刷時の印刷ダレに起因するショートを防止することを目的として、圧電層は、図5、a方向について電極層を長寸とされる。結果として、図5中a方向両端に圧電材料のみからなる不活性部が形成される。

この第2の実施形態における電極層13A、13B、13Cの先端縁部は、第1の実施形態と同様に、特徴付けられる。片刃状の先端縁部は、下地の圧電体印刷層12A、12B、12Cの表面に対して鋭角をなす傾斜面15を有する。具体的には、電極層13A、13B、13Cの端縁側壁が下地の圧電層12A～12Cの表面に対して $2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の鋭角をなす。

これら圧電層12A～12D及び電極層13A、13B、13Cは、印刷法を用いて順次積層されている。圧電層12A、12B、12Cの表面粗さ（算術平均粗さRa）は、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ であることが好ましい。

この圧電素子11では、図5に示すように、広い底面が狭い頂面に向けて積層される圧電層12A～12Dの幅が漸次狭くなる。この結果、圧電素子11では、両側が斜面になり、概ね台形状の積層構造となっている。

本実施の形態では、図5に示す圧電素子11の縦寸法aと横寸法bとの和 $a+b$ が100mmよりも小さくなるように設定されている。さらに、この圧電素子11の厚さ寸法は、

0.3 mm以下に設定されている。

この圧電素子11においても、印刷法で形成された平坦な圧電層12A～12Cの上に印刷法で形成された電極層13A、13B、13Cが形成されている。このため、圧電層12A～12C及び電極層13A、13B、13Cの寸法精度を高めることができる。また、電極層13A、13B、13Cの端縁側壁が下地の圧電層12A～12Cの表面に対して $2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の鋭角をなす。この鋭角により、この電極層13A、13B、13Cの端縁近傍の圧電層にクラック等の劣損が発生するのを抑制することができる。なお、下地圧電層の表面粗さ(Ra)は、 $0.05 \sim 0.5 \mu\text{m}$ に設定することが有効となる。この表面粗さにより、電極層13A、13B、13Cの端縁側壁を下地圧電層の表面に対して鋭角をなす傾斜面となるように制御する。また、この表面粗さにより、圧電層2A～12Dの上下同士の焼結強度を高める。

#### ◎積層型の圧電素子の製造方法

次に、図6及び図7を用いて、第2の実施形態に係る積層型の圧電素子11の製造方法を説明する。

まず、図6に示すように、所定の大きさの基板10を用意する。この基板10には、ジルコニア、アルミナ、マグネシアなどの酸化物セラミック板を用いる。或いは、基板10には、離型剤が塗布されたポリエステルフィルム、ポリプロピレンフィルム、ポリフェニレンサルファイドフィルムなどの樹脂フィルムを用いる。セラミックの基板10は、スクリーン印刷の台として、及び、焼成用基板として、機能する。樹脂フィルムの基板10は、スクリーン印刷の台として機能する。焼成の際、樹脂フィルム上に形成された圧電積層構造の乾燥物を剥離し、別途用意したセラミック板に載せる必要がある。

図6において、セラミックの基板10の上に圧電積層構造を形成する。まず、この基板10の上には、スクリーン印刷法を用いてカーボン粉末あるいはテオブロミン粉末分散ペーストを印刷し、乾燥させて消失皮膜16を形成する。続いて、スクリーン印刷法を用いて、皮膜16の上に、金属ペーストで外部電極層14A、14Bを形成する。その後、ス

クリーン印刷法にて、セラミック未焼成層としての圧電層 1 2 A を形成する。この圧電層 1 2 A の上に、スクリーン印刷法にて、順次、電極層 1 3 A、圧電層 1 2 B、電極層 1 3 B、圧電層 1 2 C、電極層 1 3 C、圧電層 1 2 D を形成する。最後に、図 6 に示すような製版 1 7 を用いて、スクリーン印刷法にて、外部電極層 1 4 A を形成する。

この製造方法においては、電極層 1 3 A、1 3 B、1 3 C の端縁部の傾斜面は、電極層 1 3 A、1 3 B、1 3 C の端縁部上辺の先端からの、最小二乗法による厚み平均の 5 倍長分の近似直線によって、評価された。この近似直線が、下地圧電層の表面に対して  $2 \sim 30^\circ$  の角度をなすように設定する。

圧電層 1 2 A ～ 1 2 D の材料としては、圧電セラミックスが好適である。一方、電歪セラミックス、強誘電体セラミックス、又は、反強誘電体セラミックスを用いることも可能である。具体的には、ジルコン酸鉛、チタン酸鉛、マグネシウムニオブ酸鉛、亜鉛ニオブ酸塩、マンガンニオブ酸塩、アンチモンスズ酸塩、マンガンタングステン酸塩、コバルトニオブ酸塩、チタン酸バリウム、チタン酸ナトリウムビスマス、チタン酸ビスマスネオジウム、ニオブ酸カリウムナトリウム、タンタル酸ストロンチウムビスマス、等を単独であるいは混合物として含有するセラミックスが挙げられる。これらの材料に、ランタン、カルシウム、ストロンチウム、モリブデン、タングステン、バリウム、ニオブ、亜鉛、イットリウム、タンタル、リチウム、ビスマス、スズ等の酸化物あるいは最終的に酸化物となる少なくとも 1 つの成分を含む化合物等を単独で、もしくは混合したセラミックを用いる。

金属ペーストの金属材料としては、アルミニウム、チタン、クロム、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛、ニオブ、モリブデン、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、銀、スズ、タンタル、タングステン、イリジウム、白金、金、鉛等の金属単体、もしくはこれらの合金を用いることができる。更に、これらに圧電材料と同じ材料を分散させたサーメット材料を用いてもよい。

その後、このようにして形成した積層構造を焼成する。焼成中に、消失皮膜 1 6 は、焼成に伴って消失して、図 7 に示すように、圧電素子 1 1 が基板 1 0 から離脱する。このよ

うにして、圧電素子 11 の製造が完了する。

この実施の形態では、印刷された第 1 のセラミック未焼成層の表面に、電極材料ペーストを印刷して、電極未焼成層としての電極層 13A、13B、13C を形成する。これにより、電極層 13A、13B、13C の寸法確認を行うことができる。電極層 13A、13B、13C の傾斜面 15 は、下地圧電層 12A、12B、12C の表面に対して  $2 \sim 30^\circ$  の角度に設定される。また、傾斜面 15 は、電極層 13A、13B、13C の端縁部上辺の先端から厚み平均の 5 倍の長さを有した、最小二乗による近似直線によって、評価される。これにより、焼成後、電極層 13A、13B、13C の端縁近傍の圧電体印刷層にクラック等の劣損の発生を抑制することができる。下地圧電体印刷層の表面に対して  $2 \sim 30^\circ$  の角度をなす傾斜面 15 により、圧電素子の駆動特性と耐久性を向上する。図 5 に示した圧電素子 11 の変位評価方法は、以下のとおりである。即ち、焼成した圧電素子を  $50 \mu\text{m}$  の厚さの SUS 304 薄板に加熱硬化型 1 液エポキシ接着剤で接着する。圧電素子は、適宜結線（半田付け、ワイヤーボンディングなどで）される。電圧を圧電素子に印加する間に、SUS 304 薄板の面垂直方向への変位は、レーザードップラー振動計を用いて、計測される。

下地となる圧電層 12A、12B、12C の表面粗さ（算術平均粗さ：Ra）は、 $0.05 \mu\text{m} \sim 0.5 \mu\text{m}$  に調製される。これにより、電極層 13A、13B、13C の印刷精度を高めると共に、圧電体印刷層同士の焼結強度を高める。なお、 $0.05 \mu\text{m}$  より低い表面粗さ（Ra）では、圧電層に対して電極層のアンカー効果が得られず、電極層が圧電層から剥離しやすくなる。また、 $0.5 \mu\text{m}$  より高い表面粗さ（Ra）では、電極ペーストが面方向に流動し難くなり、電極先端が片刃状となりにくくなる。

粘度  $30 \sim 3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$  の電極材料ペーストにより、下地圧電体印刷層の表面へ電極層を良好にパターン形成することができる。具体的には、上記粘度範囲の電極材料ペーストは、にじみや、膜厚分布の不均一を防止できる。

さらに、チクソトロピック性 1～4（E 型粘度計で  $0.5$  回転 /  $2.5$  回転の粘度比）の

電極材料ペーストは、印刷時に適度な粘度を保持しつつ、印刷用製版の版抜け性を良好とすることができる。1より低いチクソトロピック性では、印刷時に適度な粘度低下を妨げ、版抜けし難くなる。4より高いチクソトロピック性では、レベリングを難しくし、膜厚分布を大きくし、片刃状の形成を難くなる。

加えて、粘度 $30 \sim 3000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$ の電極材料ペースト中において、比率 $1 \sim 10 \text{ wt} \%$ のバインダーを調整することは、印刷のかすれによる電極の断線を防止することができる。比率 $1 \text{ wt} \%$ より少ないバインダーは、金属粒子の相対量が増し、薄肉化を難しくする。比率 $10 \text{ wt} \%$ より多いバインダーは、金属粒子の相対量を少なくし、電極の断線を容易に発生させる。

電極材料ペースト中において、比率 $5 \sim 20 \text{ wt} \%$ の溶剤を調整することは、電極材料ペーストの適度な流動性を保って印刷パターンの寸法精度を高めると共に、製版が乾きやすくなるのを抑制することができる。比率 $5 \text{ wt} \%$ より少ない溶剤は、適度な流動性を達成しない。この不適当な流動性は、印刷を困難にすると共に、製版を乾き易くし、繰り返し安定性を低くする。また、比率 $20 \text{ wt} \%$ より多い溶剤は、粘度を低下させる。粘度の低下は、パターンをにじみ易くし、所望の印刷形状を達成できない。

加えて、電極材料ペースト中、平均粒径 $0.1 \sim 4 \mu\text{m}$ の金属粒子を調整することは、良好な印刷を達成する。 $0.1 \mu\text{m}$ より小さい平均粒径では、チクソトロピック性が高くなりすぎる。 $4 \mu\text{m}$ より大きい平均粒径では、薄膜化が難しくなる共に、焼成後の電極材料膜に穴が開きやすくなる。

さらに、電極材料ペースト中、比表面積 $0.5 \sim 5 \text{ m}^2/\text{g}$ の金属粒子は、良好な印刷性を達成する。 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ より小さい比表面積では、チクソトロピック性が高くなり過ぎる。このチクソトロピック性は、スクリーン印刷の製版のメッシュ跡に起因する膜厚分布を大きくし、焼成後に断線し易くする。 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ より大きい比表面積は、印刷パターン中の金属粒子の充填密度を低くし、焼成後の電極材料膜に穴を開きやすくする。この穴の部分は、電極として作用しないため、その電子部品の特性が劣る。

本実施の形態では、電極層 13 A、13 B、13 C を均一な粘度を有する金属ペーストで形成した。一方、電極層 13 A、13 B、13 C の中間部分より端縁部分の金属ペーストの粘度を低くすることにより、端縁部分を漸次先端側へ向けて肉薄にしてもよい。

#### ◎実施例

圧電ペーストとして、メジアン径が  $0.5\ \mu\text{m}$  の圧電粉末 100 g にバインダーとしてアルキルアセタール化ポリビニルアルコール 5 g、希釈溶剤としてテルピネオール 20 g を添加して混合した。また、電極ペースト（金属ペースト）としては、白金（Pt）粉末を分散した粘度  $300\ \text{Pa}\cdot\text{s}$  のペーストを使用した。

上記圧電ペーストを消失皮膜 16 が形成された基板としてのジルコニア板に印刷、乾燥後に上記電極ペーストを印刷して乾燥させて試料を作製した。次に、この試料を、表面粗さ計（TAYLOR HOBSON 社：FORM TAYLOR PLUS）を用いて、圧電層上に印刷された電極ペーストの端部の形状を計測した。その計測によれば、図 8 の二点鎖線の円で囲んで示すような傾斜部分が認められた。図 9 は、図 8 における円で囲んだ傾斜部分を X 方向に拡大して示すグラフである。これら図 8 及び図 9 から、電極ペーストの端部の形状が、片刃状であることが認められた。

さらに、圧電ペースト、電極ペーストを適当な回数印刷、乾燥して焼成した。焼成後の積層型圧電素子の断面研磨面を SEM 観察した。この観察によれば、電極端部は若干丸みを帯びているものの、ほぼ印刷乾燥膜と同様な形状を保っていた。このとき、電極層下辺（平均）に対して、電極層上辺の先端から延びる、厚みの平均 5 倍長分の最小二乗法による近似直線がなす角度は、 $10^\circ$  であった。このとき、圧電層にはクラックが認められなかった。また、駆動試験後の圧電素子についても断面研磨面を SEM 観察した。この断面に、クラックは認められなかった。

図 10 は、印刷された電極層端部の先端角度（電極角度と称する）と電極ペーストの粘度との関係を示す。この粘度は、電極ペーストに含まれる白金粒子の平均粒径、バインダー部数、及び、溶剤部数によって、調整された。セラミック未焼成層の表面粗さは、一定

とした。

電極ペーストの金属粒子には、白金（Pt）を使用した。電極ペーストのバインダーには、エチルセルロース系樹脂を使用した。電極ペーストの溶剤には、テルピネオールを使用した。セラミックには、チタン酸ジルコン酸鉛（PZT系圧電セラミックス、 $\text{PbTiO}_3\text{—PbZrO}_3$ ）を使用した。

図11は、電極角度とセラミック未焼成層の表面粗さとの関係を示す。この表面粗さは、圧電ペーストに含まれる圧電セラミックのメジアン径、バインダー部数によって、調整された。電極ペーストの粘度は、一定とした。

電極ペーストの金属、圧電／電歪セラミックスには、図10と同様なものを使用した。バインダーには、ポリビニルブチラル樹脂を使用した。

上記バインダー部数、溶剤部数は、各ペーストの全重量に対するバインダー又は溶剤の重量比によって、評価した。

上記平均粒径、メジアン径は、堀場製作所製レーザー回折／散乱式粒子径分布測定装置（LA-700）によって、計測された。

表面粗さは、JIS B 0601 にそった方法によって測定され、算術平均粗さRaで評価された。

粘度は、E型粘度計を用いて、2.5回転で計測した。

図10から判るように、電極ペーストの粘度が $30\sim3000\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{c}$ であるとき、電極先端の角度がほぼ $1^\circ\sim30^\circ$ の範囲になっている。

また、図10から、電極ペースト中のバインダーの比率を、 $1.0\sim10\text{wt}\%$ に調製することが好ましいことが判る。

さらに、電極ペースト中の金属粒子の平均粒径（粉末メジアン径）は、 $0.1\sim4.0\mu\text{m}$ に調製することが好ましいことが判る。

なお、電極ペースト中の金属粒子の比表面積は、 $0.5\sim5\text{m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。加えて、電極ペーストのチクソトロピック性は、 $1\sim4$ であることが好ましい。さら

に、電極ペースト中の溶剤の比率は、5～20wt%に調製することが好ましい。

一方、図11から、セラミック未焼成層の表面粗さが0.05～0.5 $\mu$ mであるとき、電極先端の角度は1°～30°の範囲にある。このとき、バインダー部数は、5.0～30wt%の範囲が好ましい。

以上、本発明を積層型の圧電素子に適用した実施の形態及び実施例について説明したが、上記の実施形態の開示の一部をなす論述及び図面はこの発明を限定するものであると理解すべきではない。この開示から当業者には、様々な代替実施の形態、実施例及び運用技術が明らかとなろう。

例えば、上記の実施の形態では、積層型セラミック電子部品として圧電素子について本発明を適用して説明したが、この他に積層コンデンサ、積層インダクタ、積層バリスタ等の各種の積層型セラミック電子部品に適用できることは勿論である。

また、上記した実施の形態において、圧電層や電極層の層数は適宜変更可能である。

発明の第1の特徴によれば、印刷法で形成された平坦なセラミック印刷層の上に印刷法で形成された内部電極印刷層が形成されているため、セラミック印刷層及び内部電極印刷層の寸法精度が高い。また、内部電極印刷層の端縁側壁が下地のセラミック印刷層の表面に対して鋭角をなすため、この内部電極印刷層の端縁近傍のセラミック印刷層にクラック等の劣損が発生するのを抑制することができる。

発明の第2の特徴によれば、内部電極印刷層に駆動電圧を印加して駆動した場合に、クラックの発生を抑制することができる。また、内部電極印刷層を印刷により形成するため、電極の寸法精度を高めることができる。

発明の第3の特徴によれば、内部電極印刷層の端部で、その上に積層されるセラミック印刷層の段差被覆性（ステップカバレッジ）を良好にできる。よって、この内部電極印刷層の端縁近傍のセラミック印刷層にクラック等の劣損が発生するのを抑制することができる。

発明の第4の特徴によれば、印刷された第1のセラミック未焼成層の表面に、電極未焼



成層に電極材料ペーストを印刷して形成することにより、内部電極となる電極未焼成層の寸法確認を行うことができる。

**WHAT IS CLAIMED IS:**

1. セラミック印刷層と、

前記セラミック印刷層の上に積層され、下面が前記セラミック印刷層の表面に沿って平坦状であり、且つ先端部の端縁側壁が下地の前記セラミック印刷層の表面に対して鋭角をなす傾斜面を有する内部電極印刷層と、を含み、

前記セラミック印刷層と前記内部電極印刷層とが交互に積層された積層型圧電素子。

2. 交互に積層されたセラミック印刷層と内部電極印刷層とを含み、

前記セラミック印刷層が圧電材料であり、前記内部電極印刷層の端部が端縁に向けて漸次肉薄になるように形成され、前記セラミック印刷層の表面に対して、前記内部電極印刷層の端縁部上辺の先端から該内部電極印刷層の厚み平均の5倍長分の最小二乗法による近似直線がなす角度が $2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ である積層型圧電素子。

3. 前記セラミック印刷層の表面粗さ（算術平均粗さ  $R_a$ ）は、 $0.05 \mu m \sim 0.5 \mu m$ であるクレーム1に記載された積層型圧電素子。

4. 前記セラミック印刷層の表面粗さ（算術平均粗さ  $R_a$ ）は、 $0.05 \mu m \sim 0.5 \mu m$ であるクレーム2に記載された積層型圧電素子。

5. 交互に積層されたセラミック印刷層と内部電極印刷層とを含み、

前記内部電極印刷層は、端縁に向けて漸次肉薄になるように複数の電極薄膜が多段的に積層されている積層型圧電素子。

6. セラミック未焼成層を印刷して形成する第1のセラミック印刷工程と、

前記セラミック未焼成層の表面に、端縁部上辺の先端から厚み平均の5倍長分の最小

二乗法による近似直線が $2^{\circ} \sim 30^{\circ}$ の角度をなす端縁部を有する電極未焼成層を、電極材料ペーストを印刷して形成する電極印刷工程と、

前記電極未焼成層が形成された前記セラミック未焼成層の上に、他のセラミック未焼成層を印刷して形成する第2のセラミック印刷工程と、

前記第1のセラミック印刷工程、前記電極印刷工程及び前記第2のセラミック印刷工程を、順次繰り返して形成した積層体を焼成する工程と、  
を備える積層型圧電素子の製造方法。

7. 前記セラミック未焼成層は、圧電材料でなるクレーム6に記載の積層型圧電素子の製造方法。

8. 前記第1及び第2のセラミック未焼成層の表面粗さ（算術平均粗さ：Ra）を、 $0.05\mu\text{m} \sim 0.5\mu\text{m}$ となるように調製するクレーム6に記載の積層型圧電素子の製造方法。

9. 前記電極未焼成層の中間部分より端縁部分を形成する前記電極材料ペーストの粘度を低く設定したクレーム6に記載の積層型圧電素子の製造方法。

10. 前記電極材料ペーストの粘度が $30 \sim 3000\text{Pa} \cdot \text{sec}$ であるクレーム8に記載の積層型圧電素子の製造方法。

11. 前記電極材料ペースト中のバインダーの比率を、 $1\text{wt}\% \sim 10\text{wt}\%$ に調製し、  
前記電極材料ペースト中の溶剤の比率を、 $5\text{wt}\% \sim 20\text{wt}\%$ に調製し、  
前記電極材料ペースト中の金属粒子の平均粒径を、 $0.1\mu\text{m} \sim 4\mu\text{m}$ に調製したクレーム10に記載の積層型圧電素子の製造方法。

## ABSTRACT OF THE DISCCLOSURE

積層型圧電素子は、圧電層（２）を含む。積層型圧電素子は、圧電層（２）の上に積層され、下面が圧電層（２）の表面に沿って平坦状であり、且つ先端部の端縁側壁が下地の圧電層（２）の表面に対して鋭角をなす傾斜面（３Ａ）を有する内部電極層（３）を含む。圧電層（２）と内部電極層（３）とが交互に積層される。